

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319309

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08F291/00
H01L 21/60

(21)Application number : 11-125953

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.05.1999

(72)Inventor : MINAMINO HIROKO
NAGAI YASUHIKO**(54) POLYMER FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION, SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, ELECTROCONDUCTIVE FINE PARTICLE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain polymer fine particles added with flexibility and good elasticity and useful for spacers for liquid crystal displays and electroconductive fine particles by limiting values of a compressive elasticity modulus, a compressive deformation recovery factor and fracture distortion to specific values.

SOLUTION: Polymer fine particles are obtained by limiting a compressive elasticity modulus to 10-250 kgf/mm² when 10% of the particle diameters are deformed, a compressive deformation recovery factor to $\geq 30\%$ and fracture distortion to $\geq 30\%$. The aforementioned fine particles are obtained by adding an aqueous emulsion containing ≥ 10 wt.% of a (poly)alkyl glycol group-containing di(meth)acrylate [e.g. polytetramethylene glycol di(meth)acrylate and the like] and an aqueous emulsion of an oil-soluble initiator (e.g. benzoyl peroxide and the like) into water in which polymer seed particles having 1,000-20,000 weight average molecular weight are dispersed, to be absorbed by the polymer seeds and subsequently polymerizing an ethylenic unsaturated monomer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319309

(P2000-319309A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
291/00		291/00	4 J 0 2 6
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60	3 1 1 S 5 F 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-125953	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(22) 出願日	平成11年 5 月 6 日 (1999. 5. 6)	(72) 発明者	南野 裕子 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	永井 康彦 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体微粒子及びその製造方法、液晶表示素子用スペーサ、導電性微粒子

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示素子用スペーサとして用いられた場合には、液晶表示素子の配向制御膜を傷つけて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画像の質を低下させることがなく、導電性微粒子として用いられた場合には、基板及びその配線を傷つけない柔軟性を有し、且つ適度の圧縮変形性、変形回復性を有し、タッチパネル等の基板間に配置される際に接触面積向上のために粒子を大変形させても破壊せず良好な導電性能を有する重合体微粒子を提供すること。

【解決手段】 粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(1.0%K値)1.0~250kg・f/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上である重合体微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(10%K値)10~250kgf/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上であることを特徴とする重合体微粒子。

【請求項2】(ポリ)アルキルグリコール基を有するジ(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする重合体微粒子。

【請求項3】平均粒子径0.1~5000μm、Cv値25%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の重合体微粒子。

【請求項4】重合体シード粒子を分散した水中に、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート又はポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートを10重量%以上含有するエチレン性不飽和単量体からなる水性エマルジョン及び油溶性開始剤の水性エマルジョンを添加し、重合体シード粒子にエチレン性不飽和単量体及び油溶性開始剤を吸収させた後、エチレン性不飽和単量体を重合する重合体微粒子の製造方法であって、上記重合体シード粒子の重量平均分子量が1,000~200,000であり、且つ、上記エチレン性不飽和単量体を重合体シード粒子1重量部に対して10~500重量部を吸収させることを特徴とする請求項1~3記載の重合体微粒子の製造方法。

【請求項5】請求項1~3記載の重合体微粒子が用いられてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサー。

【請求項6】請求項1~3記載の重合体微粒子の表面に導電層が形成されてなることを特徴とする導電性微粒子。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子用スペーサー、導電性微粒子等に用いられる重合体微粒子に関し、詳しくは、液晶表示素子に用いられるスペーサー、マイクロ素子実装用導電性接着剤、異方導電性接着剤、導電接続構造体等における導電材料、などに用いられる重合体微粒子に関する。

【0001】

【従来の技術】従来より液晶表示素子においては、基板間のギャップを一定に保持するためにスペーサーが配置されている。上記スペーサーは、酸化アルミニウム、二酸化硅素等を含む無機質材料、ベンゾグアナミン、ポリスチレン系ポリマー等を含む有機質材料(合成樹脂材料)などから形成されている。無機質材料からなるスペーサーは、例えば、特開昭63-73225号公報、特開平1-59974号公報等に開示されており、有機質材料(合成樹脂材料)からなるスペーサーは、特開昭60-200228公報、特開平1-293316号公報等に開示されている。

【0002】上記無機質スペーサーを用いて液晶表示素子を作製した場合には、スペーサーが硬過ぎるため両基

板に加圧される際に配向制御膜を傷つけ、傷つけられた部分では液晶配列を所望の状態に保つことができなくなるといった問題があった。

【0003】また、エレクトロニクス実装分野では、一対の微細電極を接続するために、金、銀、ニッケル等の金属粒子とバインダー樹脂とを混合して導電性ペーストを調製し、このペーストを一対の微細電極間に充填することにより微細電極間を接続させることが行われる。しかしながら、このような金属粒子は形状が不均一であり、且つバインダー樹脂に比べて比重が大きいためバインダー樹脂中に均一に分散させることが困難であった。

【0004】これに対して、特開昭59-2815号公報には、粒径が比較的揃ったガラスビーズ、シリカビーズ、グラスファイバー等の粒子の表面に、金属メッキ層を設けて導電性微粒子を作製することが開示されている。ここで、導電性微粒子は、電極間を良好に導通させるという点から、電極表面との接触面積を大きくできることが必要である。このため、必要とされる要求性能としては、重合体微粒子が柔軟で且つ粒子の変形時に破壊しないこと、連続使用に対して粒子の弾性回復が耐えられること等が挙げられる。

【0005】しかしながら、上記公報に開示された導電性微粒子は、中心部分の粒子が硬すぎて、圧縮変形させることが困難であるため、この導電性微粒子を使用して電極間を接続しようとする、導電性微粒子と電極表面との接触面積が広がらず、接触抵抗を低減させることが困難であった。また、接触面積を広げるために導電性微粒子の圧縮変形量を大きくすると、粒子の歪みが大きくなった時点で粒子破壊が発生するため接続信頼性が低下するという問題があった。

【0006】また、特開昭62-185749号公報及び特開平1-225776号公報には、基材粒子としてポリフェニレンスルフィド粒子やフェノール樹脂粒子等を用いた導電性微粒子が開示されている。しかしながら、このような合成樹脂粒子を基材粒子として用いた導電性微粒子は、圧縮変形後の変形回復性に乏しい。そのため、該導電性微粒子を使用して電極間の接続を行う際に、両電極に作用する圧縮荷重を取り除くと、該導電性微粒子と電極表面との界面にわずかなすき間が形成され、その結果、接触不良を起こすという問題があった。

【0007】また、特公平5-19241号公報には、スチレンを主成分とする軟質な低密度架橋重合体を基材粒子として、その表面に導電性材料を被覆した導電性微粒子が開示されている。このような軟質な基材粒子を用いた導電性微粒子は、荷重を負荷して取り除いた後の圧縮変形回復率が10%以下と小さく、時間経過と共に復元力が低下するため、接着剤に配合して導電性接着剤として使用する場合には、時間経過と共に接続抵抗が大きくなり導電性接着剤としての信頼性に欠けるという問題

があった。

【0008】更に、このような液晶表示用スペーサーや導電性微粒子に使用する重合体微粒子は、粒子径分布が均一な単分散微粒子であることが要求されている。このような微粒子を得る方法としては、例えば、懸濁重合で得られた微粒子を分級により均一な粒子径分布とする方法が古くから知られており、現在でも数多く利用されている。しかしながら、懸濁重合で得られる微粒子は粒子径分布が広く、分級を行っても完全に同じ大きさの微粒子だけを取り出すことは難しく、更に、分級を行い均一な粒子径分布を有する微粒子を得るためには数ヶ月という時間が掛かること、必要な粒子径のみを分級して取るため残りの部分がロスとなり効率が悪いという問題もあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するために、液晶表示素子用スペーサーとして用いられた場合には、液晶表示素子の配向制御膜を傷つけて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画像の質を低下させることがなく、導電性微粒子として用いられた場合には、基板及びその配線を傷つけない柔軟性を有し、且つ適度の圧縮変形性、変形回復性を有し、タッチパネル等の基板間に配置される際に接触面積向上のために粒子を大変形させても破壊せず良好な導電性能を有する重合体微粒子を提供することにある。

【0010】また、本発明は、上記重合体微粒子が用いられた液晶表示素子用スペーサー、及び、上記重合体微粒子が用いられ、マイクロ素子実装用導電性接着剤、異方導電性接着剤、導電接続構造体等における導電材料として用いられる、優れた接続抵抗及び接続信頼性を有する柔軟な導電性微粒子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の重合体微粒子は、粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(10%K値)10~250kgf/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上の重合体微粒子である。

【0012】上記粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率(以下、10%K値という)が10kgf/mm²未満であると、重合体微粒子の強度が低下し、250kgf/mm²を越えると重合体微粒子の柔軟性が低下するため、10~250kgf/mm²に限定される。

【0013】上記10%K値とは、微小圧縮試験器(島津製作所製PCT-200)を用い、直径50μmのダイヤモンド製円柱の平滑端面で、圧縮硬度0.27g/秒、最大試験荷重10gにて得られた微粒子を圧縮した際の荷重値、圧縮変位等を測定し、下記の式により求められる値である。

【0014】 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$

F: 微粒子の10%圧縮変形における荷重値(kg)

S: 微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位(mm)

R: 微粒子の半径(mm)

【0015】上記10%K値は、微粒子の硬さを普遍的且つ定量的に表すものであり、該10%K値を用いることにより、本発明の重合体微粒子の好適な硬さを定量的且つ一義的に表すことが可能となる。

【0016】上記圧縮変形回復率が30%未満であると重合体微粒子の弾力性が低下するため、30%以上に限定される。上記圧縮変形回復率とは、上記試験器にて微粒子を反転荷重値1.0gfまで圧縮した後、逆に荷重を減らして行く時の、荷重値と圧縮変位との関係測定して得られる値であり、荷重を除く際の終点を原点荷重値0.1gf、負荷及び除負荷における圧縮速度0.029gf/秒として測定され、反転の点までの変位(L1)と反転の点から原点荷重値を取る点までの変位(L2)との比(L2/L1)を%にて表される値である。

【0017】上記破壊歪みが30%未満であると、重合体微粒子の粒子破壊が発生するため30%以上に限定される。上記破壊歪みとは、上記微小圧縮試験器による試験を行い、微粒子が破壊した時点での変形量を定義したものであり、粒子直径(D)と破壊時までの変位量(L)との比(L/D)を%にて表した値である。

【0018】本発明の重合体微粒子の材質は特に限定されず、例えば、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ブタジエン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等が挙げられる。

【0019】中でも、(メタ)アクリル酸エステル樹脂を使用することが好ましい。該(メタ)アクリル酸エステル樹脂に用いられる架橋性単量体は特に限定されず、例えば、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリル酸エステル誘導体が挙げられる。

【0020】また、上記架橋性単量体として、アルキルグリコール基含有ジ(メタ)アクリレートを使用することも好適である。即ち、アルキルグリコール基含有ジ(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート; プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート; ポリテトラメ

10

20

30

40

50

チレングリコールジ(メタ)アクリレート;ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート;1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート;2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等の2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート;2,2-水添ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】上記アルキルグリコール基含有ジ(メタ)アクリレートの配合量としては、使用する架橋性単量体中5~100重量%が好ましく、より好ましくは40~100重量%である。5重量%未満では重合体微粒子の柔軟性が低下することがある。

【0022】上記架橋性単量体と併用される単量体としては特に限定されず、例えば、上記架橋性単量体と重合可能な重合性不飽和単量体が挙げられる。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体;塩化ビニル;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類;アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類;ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類;(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体;トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体;トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体;ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

【0023】本発明の重合体微粒子の粒子径(直径)は、0.1 μ m未満では重合体微粒子が凝集し易くなり、5000 μ mを越える重合体微粒子が使用されることはまれであるため、0.1~5000 μ mが好ましく、より好ましくは1~100 μ mである。

【0024】上記粒子径(直径)のCv値は、25%を越えると得られる導電性微粒子の接続信頼性が低下することがあるため、25%以下であることが好ましい。なお、上記Cv値とは、下記計算式により求められる値のことをいう。

$Cv \text{ 値}(\%) = (\text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$

00

【0025】本発明において用いられる重合体微粒子の製造方法は特に限定されず、例えば、懸濁重合法、シード重合法等が好適に用いられる。中でも、分級による粒子径分布の均一化という工程を必要としないシード重合法は、生産性が高く好ましい。シード重合法の詳細は、例えば、特公平1-32945号公報に記載されている。

【0026】上記シード重合法の具体的方法としては、例えば、重合体シード粒子を分散した水中に、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブレングリコールジ(メタ)アクリレート等を10重量%以上含有するエチレン性不飽和単量体からなる水性エマルジョンと、油溶性開始剤の水溶性エマルジョンとを添加し、重合体シード粒子にエチレン性不飽和単量体及び油溶性開始剤を吸収させた後、エチレン性不飽和単量体を重合する方法が挙げられる。

【0027】上記重合体シード粒子の重量平均分子量は1,000~20,000が好ましく、上記エチレン性不飽和単量体は、重合体シード粒子1重量部に対して10~500重量部を吸収させることが好ましい。

【0028】上記重合体微粒子の製造において用いられるラジカル重合開始剤としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物、アゾ系化合物、等が好適に用いられる。上記有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド及びその誘導体、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシビバレート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、 t -ブチルパーオキシオクトエート、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチル-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。

【0029】上記アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物が挙げられる。

【0030】上記ラジカル重合開始剤の配合量は、通常、重合性単量体100重量部に対して、0.1~15重量部が好ましい。

【0031】上記重合体微粒子の重合に際しては、必要に応じて、界面活性剤、分散安定剤等を用いることもできる。上記界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の界面活性剤が使用される。

【0032】上記分散安定剤としては、通常、媒体に可溶の高分子が用いられ、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメタクリル

酸ナトリウム等の水溶性高分子、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、金属酸化物粉末等が挙げられる。

【0033】上記分散安定剤の配合量は、重合性単量体100重量部に対して0.01~20重量部が好ましい。これらは、単独で用いられてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0034】本発明の液晶表示素子用スペーサは、上記重合体微粒子をそのまま用いるか、又は、重合体微粒子の表面を有機物質にて被覆したり、表面に有機物質等を結合させたり、表面を改質させたりすること等により得られる。

【0035】本発明の導電性微粒子は、上記重合体微粒子を基材粒子として、その表面が導電材料で被覆され導電層が形成されることにより得られる。上記導電層に使用される金属としては特に限定されず、例えば、ニッケル、金、銀、銅、コバルト、錫、インジウム、ITO、及びこれらを主成分とする合金等が挙げられる。

【0036】上記基材粒子の表面に金属層を形成する方法としては特に限定されず、例えば、無電解メッキによる方法、金属微粉を単独又はバインダーに混ぜ合わせて得られるペーストをコーティングする方法、真空蒸着、イオンプレーティング、イオンスパッタリング等の物理的蒸着方法などが挙げられる。

【0037】上記無電解メッキ法としては、例えば、金置換メッキ法が挙げられる。上記金置換メッキ法の作業工程は、エッチング工程、アクチベーション工程、化学ニッケルメッキ工程及び金置換メッキ工程に分けられる。上記エッチング工程は、基材粒子の表面に触媒を付着させるための凹凸を形成させる工程であり、エッチング液としては、例えば、カセイソーダ水溶液、濃塩酸、濃硫酸、無水クロム酸等が挙げられる。

【0038】上記アクチベーション工程は、エッチングされた微粒子の表面に触媒層を形成させると共に、この触媒層を活性化させるための工程である。即ち、微粒子の表面のPd²⁺及びSn²⁺を含む触媒層を濃硫酸又は濃塩酸で処理しPd²⁺の金属化を行い、金属化されたパラジウムは、カセイソーダ濃厚溶液等のパラジウム活性化剤により活性化されて増感される。触媒層の活性化により後述の化学ニッケルメッキ工程における金属ニッケルの析出が促進される。

【0039】上記化学ニッケルメッキ工程は、触媒層が形成された基材粒子の表面に、更に金属ニッケル層を形成させる工程であり、例えば、塩化ニッケルを次亜リン酸ナトリウムによって還元し、ニッケルを基材粒子の表面に析出させる。

【0040】上記金置換メッキ工程は、上記ニッケルにより被覆された微粒子を金シアン化カリウム溶液に入れ、昇温させながらニッケルを溶出させ、基材粒子表面

に金を析出させる工程である。

【0041】本発明の導電性微粒子における導電層の厚みは0.02~5μmが好ましい。導電層の厚みが0.02μm未満であると、所望の導電性が得られにくく、5μmを越えると導電性微粒子を一对の電極間に挟んで両電極を加圧する際に、導電性微粒子の柔軟性が有効に発現されにくくなり、導電性微粒子同士の凝集が起こり易くなる。

【0042】

10 【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0043】実施例1

(シード粒子の合成) ポリビニルピロリドン(重量平均分子量(Mw)3万)1.2重量部、エアロゾルOT(和光純薬社製)0.57重量部及びアゾビスメチルバレロニトリル1.43重量部を、メタノール74重量部及び水10重量部に溶解させた溶液を窒素気流下で攪拌しながら、スチレン18.1重量部及びα-メチルスチレン1.9重量部を投入した後60℃に昇温して24時間重合を行いシード粒子を得た。得られたシード粒子は、重量平均分子量(Mw)15000、平均粒径2.0μmであった。

30 【0044】(重合体微粒子の合成) 上記シード粒子5重量部にイオン交換水200重量部とラウリル硫酸ナトリウム0.13重量部を加え均一に分散させた後、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート(PTMG A)80重量部、イソアミルアクリレート20重量部及び過酸化ベンゾイル3重量部を混合してホモジナイザーで分散させ、0.2μmに微分散乳化した。得られた乳化液をシード粒子の分散液に加え、25℃、100rpmの回転数で12時間攪拌してシード粒子に吸収させた。この分散液にポリビニルアルコールの3重量%水溶液を100重量部加えた後、窒素気流下、80℃で12時間重合を行った。得られた分散液から遠心分離により取り出し、熱水及びアセトンで分散剤を完全に洗浄した後乾燥し、重合体微粒子を得た。

40 【0045】(導電性微粒子の製造) 得られた重合体微粒子の表面を水酸化ナトリウムによりエッチングし、無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。

【0046】(重合体微粒子及び導電性微粒子の評価) 上記得られた重合体微粒子について、10%K値及び圧縮変形回復率を測定した。また、得られた導電性微粒子をボールミルに入れ、6時間解砕後の金属層のはがれ状態を走査電子顕微鏡(SEM)により観察した。得られた結果を表1に示した。

【0047】実施例2

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート(PTMGA)80重量部及びイソ

アミルアクリレート 20 重量部の代わりに、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 50 重量部及びイソオクチルアクリレート 50 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0048】実施例 3

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、NK エステル A PG 700 (新中村化学社製) 60 重量部及びベンタエリスリトールトリアクリレート 40 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0049】実施例 4

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、NK エステル A PG 700 (新中村化学社製) 80 重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 20 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0050】実施例 5

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、NK エステル A PG 700 (新中村化学社製) 100 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0051】実施例 6

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、NK エステル A PG 400 (新中村化学社製) 100 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0052】実施例 7

セバラブルフラスコにて、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート 15 重量部、イソオクチルアクリレート 5 重量部に重合開始剤として酸化ベンゾイル 1.3 重量部を均一に混合し、これにポリビニルアルコール (ク

ラレ社製) の 3% 水溶液 20 重量部、ドデシル硫酸ナトリウム 0.5 重量部を加えてよく攪拌した後、イオン交換水 140 重量部を加えた。この溶液を攪拌しながら窒素気流下 80℃ で 15 時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い平均粒径 5 μm の重合体微粒子を得た。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

10 【0053】実施例 8

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート 15 重量部及びイソオクチルアクリレート 5 重量部の代わりに、NK エステル A PG 400 を 18 重量部及びイソアミルアクリレートを 2 重量部用いた以外は実施例 7 と同様にして平均粒径 5 μm の重合体微粒子を得た。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0054】実施例 9

20 ポリテトラメチレングリコールジアクリレート 15 重量部及びイソオクチルアクリレート 5 重量部の代わりに、NK エステル A PG 700 を 20 重量部用いた以外は実施例 7 と同様にして平均粒径 5 μm の重合体微粒子を得た。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0055】比較例 1

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、ジビニルベンゼン 100 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0056】比較例 2

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、イソオクチルアクリレート 100 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行い重合体微粒子を得たが、洗浄段階でアセトンに溶解したため評価できなかった。

【0057】比較例 3

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート (PTMGA) 80 重量部及びイソアミルアクリレート 20 重量部の代わりに、ジビニルベンゼン 80 重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 20 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例 1 と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

【0058】比較例4

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート（PTMGA）80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、1,9-ノナンジオールジアクリレート100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして重合体微粒子を得たが、表面に小粒子が多く付着していた。得られた重合体微粒子を用いて導電性微粒子を作製し、該得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0059】比較例5

重合体微粒子の合成におけるポリテトラメチレングリコールジアクリレート（PTMGA）80重量部及びイソアミルアクリレート20重量部の代わりに、ライトアクリレート14EG-A（共栄社化学社製）100重量部を用いた以外は実施例1と同様に行い重合体微粒子を得たが、使用した単量体が水溶性のため、乳化できなかった。

*

		K値 (kg/mm ²)	回復率 (%)	破壊歪み (%)	平均粒子径 (μm)	Cv値 (%)	メッキ 状態
実施例	1	210	62	40	5.2	4.2	良好
	2	155	55	51	5.3	4.1	良好
	3	221	62	65	5.4	4.3	良好
	4	215	62	50	5.2	4.0	良好
	5	27	65	破壊せず 組成変形のみ	5.3	4.1	良好
	6	181	62	35	5.2	4.2	良好
	7	220	61	48	5.1	5.9	良好
	8	165	60	38	5.1	5.6	良好
	9	25	65	破壊せず 組成変形のみ	5.0	5.7	良好
比較例	1	590	68	53	5.2	4.4	良好
	2	—	—	—	—	—	—
	3	590	68	55	5.2	4.2	良好
	4	310	66	48	5.2	4.9	不良
	5	—	—	—	—	—	—
	6	590	68	54	5.1	5.8	良好
	7	312	65	47	5.1	5.7	良好

【0063】

【発明の効果】本発明の重合体微粒子は、粒子直径の10%が変位したときの圧縮弾性率（10%K値）10～250kgf/mm²、圧縮変形回復率30%以上、破壊歪み30%以上であるので、液晶表示素子用スペーサとして用いられた場合には、液晶表示素子の配向制御膜を傷つけて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画

*【0060】比較例6

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部及びイソオクチルアクリレート5重量部の代わりに、ジビニルベンゼン20重量部を用いた以外は実施例7と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0061】比較例7

ポリテトラメチレングリコールジアクリレート15重量部及びイソオクチルアクリレート5重量部の代わりに、1,9-ノナンジオールジアクリレート20重量部を用いた以外は実施例7と同様にして重合体微粒子及び導電性微粒子を得、得られた重合体微粒子及び導電性微粒子について実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0062】

【表1】

像の質を低下させることがなく、導電性微粒子として用いられた場合には、基板及びその配線を傷つけない柔軟性を有し、且つ適度の圧縮変形性、変形回復性を有し、タッチパネル等の基板間に配置される際に接触面積向上のために粒子を大変形させても破壊せず優れた接続抵抗及び接続信頼性を有する。

50 【0064】また、本発明の重合体微粒子は、該重合体

微粒子中に、主鎖の柔らかい（ポリ）アルキルグリコール基を含有することにより柔軟性が付与され、更に、その架橋密度を必要に応じて調整されることにより良好な弾力性が付与されるため、液晶表示用スペーサー、導電性微粒子、等として好適に用いられる。

【0065】なお、上記重合体微粒子が用いられてなる＊

＊液晶表示素子用スペーサ及び導電性微粒子もまた本発明の一つである。更に、上記液晶表示素子用スペーサは液晶表示素子に、導電性微粒子はマイクロ素子実装用導電性接着剤、異方導電性接着剤、導電接続構造体等における導電材料に、それぞれ好適に用いられる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AA05 AA08 PA04 PA07 PA09
 PA10 PA13 PA53 PA54 PA64
 PA65 PA66 PA67 PA69 PA74
 PA84 PA85 PA86 PA88 PA90
 PA95 PA96 PA97 PA98 PB06
 PB40 PC07 PC08
 4J026 AA11 AA12 AA13 AA17 AA25
 AA26 AA45 AA68 AB01 AB02
 AB04 AB08 AB14 AB15 AB18
 AB19 AB28 AB34 AB40 AC33
 BA05 BA06 BA10 BA20 BA22
 BA27 BA28 BA31 BA40 BA46
 BA47 CA10 DA04 DB04 DB12
 DB13 EA06 FA02 FA04 FA07
 FA09 GA01 GA02
 5F044 LL07 LL09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.